

## Серебросодержащие нанокompозиты с антиоксидантной активностью на основе гуминовых веществ различного происхождения

Г. П. Александрова,<sup>a\*</sup> М. В. Лесничая,<sup>a</sup> Г. Долмаа,<sup>b</sup> И. В. Клименков,<sup>c</sup>  
Б. Г. Сухов,<sup>a</sup> Д. Рэгдэл,<sup>b</sup> Б. А. Трофимов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук,  
Российская Федерация, 664033 Иркутск, Фаворского, 1.

Факс: (395) 241 9346. E-mail: alexa@irioch.irk.ru

<sup>b</sup>Институт химии и химической технологии Академии наук Монголии,  
Монголия, Улан-Батор.\*

E-mail: dolmaa\_g@yahoo.com

<sup>c</sup>Лимнологический институт Сибирского отделения Российской академии наук,  
Российская Федерация, 664033 Иркутск, Улан-Баторская ул., 3.

E-mail: iklimen@mail.ru

Гуминовые вещества, выделенные из лечебных грязей, бурого угля и сланцев монгольских месторождений, использованы для синтеза водорастворимых серебросодержащих нанокompозитов. Наибольшей восстанавливающей и стабилизирующей способностью среди исследованных объектов обладают гуминовые вещества лечебных грязей. Состав и структура полученных нанокompозитов детально охарактеризованы комплексом современных физико-химических методов. Гуминовые вещества и нанокompозиты на их основе проявляют высокую антиоксидантную активность, сопоставимую с таковой для известных антиоксидантов.

**Ключевые слова:** гуминовые вещества, лечебные грязи, бурый уголь, сланцы, серебро, наночастицы, антиоксидантная активность.

Природные гуминовые вещества (ГВ), образовавшиеся в процессе длительной гумификации растительных остатков и имеющие широкий набор функциональных групп<sup>1</sup>, обладают комплексной биологической активностью<sup>2</sup> и служат, в частности, природными антиоксидантами, которые нейтрализуют свободные радикалы, являющиеся индукторами дестабилизации и разрушения клеточных мембран<sup>3</sup>. Вследствие своего высокого редокс-потенциала<sup>4</sup> гуминовые вещества могут выполнять функцию восстановителя ионов благородных металлов, в том числе серебра<sup>5</sup>. Наноразмерные частицы нуль-валентного серебра вызывают повышенный интерес исследователей благодаря их уникальным свойствам и потенциальным возможностям применения в биомедицине, диагностике, электронике и катализе<sup>6–8</sup>. Химические методы синтеза наночастиц с использованием солей серебра в качестве предшественника и полимерных биоматриц как стабилизаторов являются наиболее распространенными и приемлемыми при создании перспективных бионаноматериалов<sup>9,10</sup>. Ранее нами была показана возможность использования гуминовых веществ, выделенных из лечебных грязей, для создания серебросодержащих нанокompозитов<sup>11</sup>. Было обнаружено, что гуминовые вещества могут служить как восстановителем, так и стабилизатором образу-

ющихся наночастиц серебра<sup>11</sup>. Однако элементный и функциональный состав, строение и свойства гуминовых веществ значительно варьируются в зависимости от источника их извлечения<sup>11–13</sup>.

Цель данной работы — исследование влияния природы ГВ, выделенных из различных природных источников, на закономерности формирования наночастиц серебра в биополимерных матрицах и характеристика антиоксидантных свойств полученных нанокompозитов.

### Обсуждение полученных результатов

Использованные в работе гуминовые вещества лечебных грязей озера Гурван Нуур (ГВ-гр), бурого угля месторождения Бага Нуур (ГВ-уг) и сланцев месторождения Шинэ Худаг (ГВ-сл) (Монголия) представляют собой кристаллические порошки черного цвета с общей зольностью 19.9–22.0%. Ранее они были охарактеризованы комплексом физико-химических методов<sup>12</sup>.

Серебросодержащие нанокompозиты ГВ/Ag (5.2–14.7% Ag<sup>0</sup>) синтезированы гидротермальным восстановлением AgNO<sub>3</sub> в присутствии ГВ в водно-щелочной среде. Варьирование количественного содержания металла в составе нанокompозитов проводили изменением соотношения Ag<sup>+</sup>/ГВ. Полученные с хорошим выходом (69–98%) нанокompозиты обладают длительной агрегативной устойчивостью в растворе

\* Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Mongolian Academy of Science, 13330, Enkhtaivan avenue, 210351 Ulaanbaatar, Mongolia.

и могут быть выделены в сухом порошкообразном виде. При этом они сохраняют способность к повторному растворению, что весьма важно для их дальнейшего практического использования.

Все изучаемые ГВ в данном процессе выступают одновременно в качестве восстановителя катионов серебра и стабилизатора образующихся металлических наночастиц. Зарождение центров формирования наночастиц серебра, их рост и стабилизация происходят путем самоорганизации и определяются свойствами матриц ГВ. Самоорганизация получаемых гибридных неорган-органических наноструктур с тонкой регуляцией их размерности обеспечивается использованием нового подхода, который основан на специфическом взаимодействии биополимеров с поверхностью неорганических ядер наноразмерного серебра, агрегирующихся из водного раствора. Распрямленная в водно-щелочной среде конформация макромолекул ГВ<sup>1</sup> и наличие отрицательных зарядов восстанавливающих функциональных групп способствуют большей стерической доступности фрагментов макромолекул ГВ, стабилизирующих положительно заряженные поверхности наночастиц серебра.

Восстановление серебра, по-видимому, происходит за счет способных к окислению карбонильных групп с различным алифатическим и ароматическим окружением, а также фенольных гидроксильных групп, находящихся в значительном количестве в составе ГВ<sup>4,5,11</sup>. Это предположение подтверждается тем, что степень окисленности (О/С) ГВ-гр и ГВ-уг в процессе синтеза нанокompозитов значительно возрастает (на 18—30%) вследствие одновременного протекания окислительного гидролиза и окислительно-восстановительного взаимодействия ГВ с предшественником серебра.

ИК-спектры полученных нанокompозитов по положению и интенсивности наблюдаемых сигналов отличаются от спектров исходных образцов ГВ<sup>12</sup>, что свидетельствует об изменении химической структуры последних (рис. 1). Так, в ИК-спектрах нанокompозитов (см. рис. 1, *b*) колебания, относящиеся к альдегидным группам (1717 и 1700 см<sup>-1</sup>)<sup>1</sup> и представленные в спектрах исходных ГВ, либо отсутствуют, либо их интенсивность мала, что указывает на снижение количества альдегидных групп в серебросодержащих нанокompозитах вследствие их расходования на восстановление металла. Снижение интенсивности поглощения при 1700 см<sup>-1</sup> одновременно со значительным увеличением поглощения характерной полосы при 1583—1586 см<sup>-1</sup>, принадлежащей карбоксилат-иону, наблюдается в нанокompозитах, созданных на основе углей и сланцев и свидетельствует об окислительном переходе альдегидных групп в карбоксильные (в виде карбоксилат-иона). В нанокompозитах, созданных на основе грязей, эта полоса четко не выделяется вследствие перекрытия с сильно расширившейся полосой при 1600 см<sup>-1</sup>. Протекающая одновременно деструкция алифатической составляющей проявляется в снижении соотношения интенсивностей поглощения  $S_{\text{алк}2922}/S_{\text{C}1623}$  в нанокompозитах по сравнению с ГВ. Соотношение количества

эфирных связей, ассоциированных с ароматическими структурами  $\text{CO}_{1227}/\text{C}=\text{C}_{1623}$ , в нанокompозитах уменьшается примерно на 20%, что отражает процессы окислительного расщепления ароматической компоненты ГВ, протекающие в процессе щелочного оксигидролиза. Относительное снижение интенсивности поглощения при 3424 см<sup>-1</sup> и возрастание соотношения  $\text{OH}_{3424}/\text{C}=\text{C}_{1623}$  обусловлено уменьшением концентрации фенольных групп в получаемом нанокompозите за счет их одноэлектронного окисления катионами серебра. Эти данные полностью подтверждают наблюдаемым ростом соотношения Н/С для полученных нанокompозитов, указывающим на снижение концентрации ароматических фрагментов в составе нанокompозитов.

Как следует из представленных результатов (табл. 1), восстанавливающие свойства в отношении предшественников наночастиц для всех исследованных ГВ оказались высокими. Кроме того, ГВ являются и эффективными стабилизаторами формирующихся наночастиц. Конверсия катионов серебра в наночастицы происходит в полном объеме, матрицы ГВ способны стабилизировать до 15 мас.% серебра. При дальнейшем увеличении количества вводимого иона серебра наблюдалась агрегация наночастиц и частичное выпадение металлического серебра из реакционной смеси в виде «серебряного зеркала». Полноту превращения катионов серебра в металлические наночастицы косвенно оценивали по отсутствию сигналов исходного нитрата серебра на дифрактограмме нанокompозита. Такое поведение всех ГВ, очевидно, обусловлено их аналогичной разветвленной структурой<sup>1</sup>, а вариабельность значений вызвана количественными различиями в функциональном составе<sup>12</sup>.

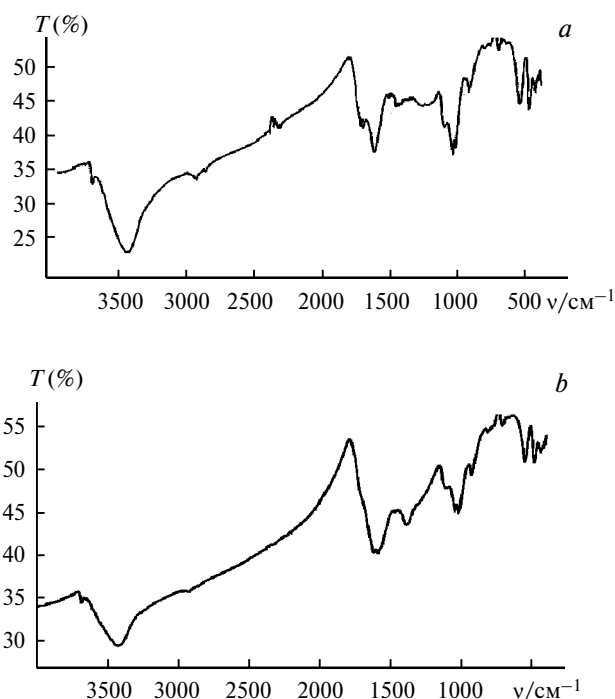


Рис. 1. Типичный ИК-спектр гуминовых веществ угля ГВ-уг (*a*) и серебросодержащего нанокompозита на основе угля ГВ-уг/Ag (10.8% Ag) (*b*).

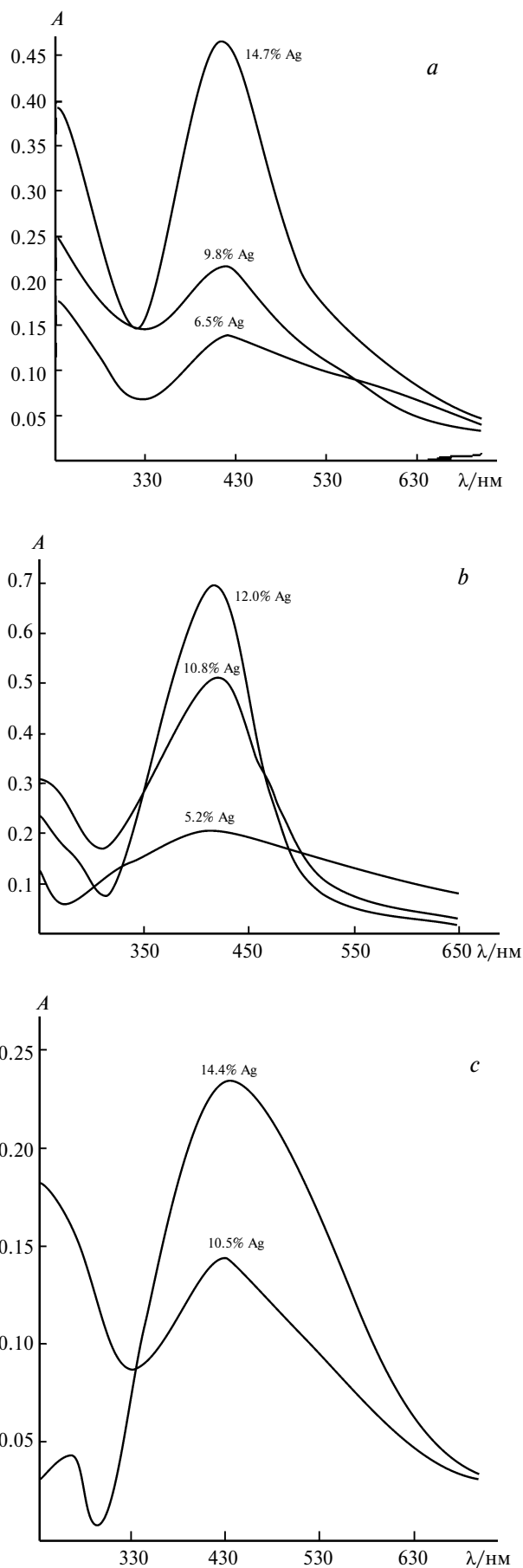
**Таблица 1.** Максимумы интенсивности плазмонного резонанса водных растворов серебросодержащих нанокompозитов на основе гуминовых веществ различных источников

Нано-композит	Ag (%)	$\lambda_{\text{макс}}/\text{нм}$	$I_{\text{отн}}$ (отн. ед.)
ГВ-гр	6.5	414	0.137
	9.8	408	0.213
	14.7	410	0.464
ГВ-уг	5.2	408	0.203
	10.8	416	0.505
ГВ-сл	12.0	408	0.703
	10.5	422	0.144
	14.4	432	0.235

Формирование наночастиц  $\text{Ag}^0$  идентифицировали по появлению интенсивного плазмонного поглощения в видимой области спектра (408–432 нм), обусловленного коллективным возбуждением электронов проводимости серебра. При этом интенсивность, форма, ширина и положение полосы плазмонного поглощения формирующихся наночастиц зависит от количества металла в составе нанокompозита и природы различных ГВ (рис. 2, табл. 1).

Увеличение количественного содержания серебра в составе всех полученных нанокompозитов сопровождается усилением интенсивности плазмонного поглощения. Для нанокompозитов на основе ГВ-гр и ГВ-уг характерны достаточно узкие и симметричные полосы поглощения при 408–416 нм, что свидетельствует о небольших размерах и узком размерном распределении наночастиц серебра в их составе. Спектры поглощения нанокompозитов на основе ГВ-сл характеризовались уширенными несимметричными низкоинтенсивными полосами с выраженным красным сдвигом максимума плазмонного резонанса до 422–432 нм. Очевидно, это вызвано более широким размерным распределением и большим размером наночастиц серебра в их составе, а также пониженной стабилизирующей способностью ГВ-сл по сравнению с ГВ-гр и ГВ-уг.

Данные рентгенодифракционного анализа нанокompозитов ГВ-гр/Ag, ГВ-уг/Ag и ГВ-сл/Ag подтвердили их двухфазную аморфно-кристаллическую структуру. Типичная дифрактограмма нанокompозитов характеризуется наличием гало аморфной фазы гуминовых веществ при 10–25° и трех интенсивных рефлексов при 38.1, 44.3 и 64.3°, относящихся соответственно к плоскостям (111), (200), (220) гранецентрической кубической решетки серебра<sup>11</sup>. Экспериментально полученные значения межплоскостных расстояний ( $a = 0.4086$  нм) кристаллической фазы хорошо согласуются со стандартными значениями нуль-валентного серебра ( $a = 0.4078$  нм). Средние размеры области когерентного рассеяния ( $L$ , нм) наночастиц серебра, являющиеся важнейшей характеристикой металлической фазы наноразмерного ядра, в полученных образцах изменяются в интервале от 6.6 до 14.3 нм. При этом наименьший размер частиц характерен для нанокompозитов ГВ-гр/Ag, а наибольший — для ГВ-сл/Ag.



**Рис. 2.** Электронные спектры поглощения 0.25%-ных водных растворов серебросодержащих нанокompозитов на основе ГВ-гр (a), ГВ-уг (b) и ГВ-сл (c).

Изучение морфологии нанокompозитов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 3) показало их общее отличие от морфологии исходных ГВ в сторону уменьшения размеров частиц и большей рыхлости образца. В процессе синтеза нанокompозитов ГВ при растворении в щелочи переходят в гуматы натрия и в присутствии кислорода воздуха подвергаются щелочному оксигидролизу<sup>1</sup>. Основное отличие образующегося гумата натрия от исходных ГВ заключается в способности его к диссоциации, а карбоксильные и некоторые фенольные группы представлены в этих условиях карбоксилатными и фенолятными группами, несущими отрицательный заряд. Наличие одноименных зарядов приводит к взаимному отталкиванию боковых цепей или других фрагментов, имеющих такие группы. В результате этого макромолекула распрямляется, что способствует гидратации молекул и повышает их устойчивость в водных растворах<sup>1</sup>. Данный процесс наглядно демонстрируется изменением морфологической структуры ГВ, сухие порошки гуматов становятся более рыхлыми и объемными. Ранее показано, что для более быстрого и полного восстановления ионов серебра до нуль-валентных наночастиц, необходимо наличие щелочной среды (рН 11)<sup>14</sup>. Следовательно, использование щелочи для растворения ГВ, наряду с увеличением его реакционной способности, оказывает комплексное положительное воздействие на про-

цесс синтеза нанокompозитов, содействуя повышению скорости восстановления и усилению стабилизирующей способности ГВ.

Размерные и геометрические характеристики наночастиц в серебросодержащих нанокompозитах исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Установлено, что наночастицы серебра формируются в виде частиц округлой формы, равномерно распределенных в матрицах гуминовых веществ (рис. 4). Размеры наночастиц, сформированных во всех матрицах, изменялись в диапазоне от 2 до 36 нм, что хорошо согласуется с данными рентгенофазового анализа. Узкое дисперсное распределение

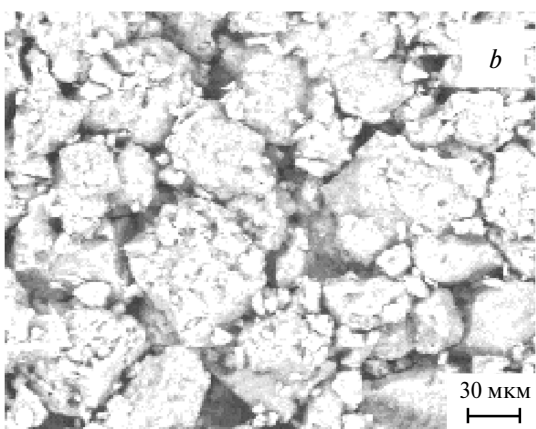
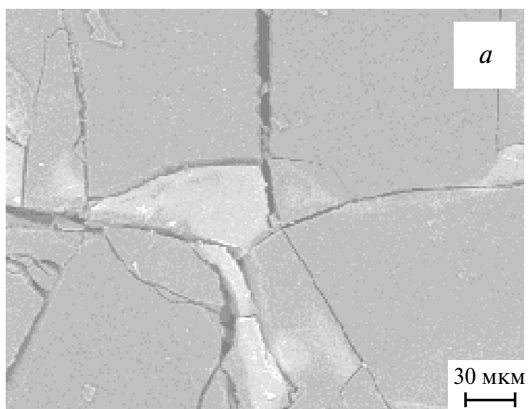


Рис. 3. Морфология образцов ГВ-уг (a) и нанокompозита ГВ-уг/Ag (12.0% Ag) (b) (по данным СЭМ).

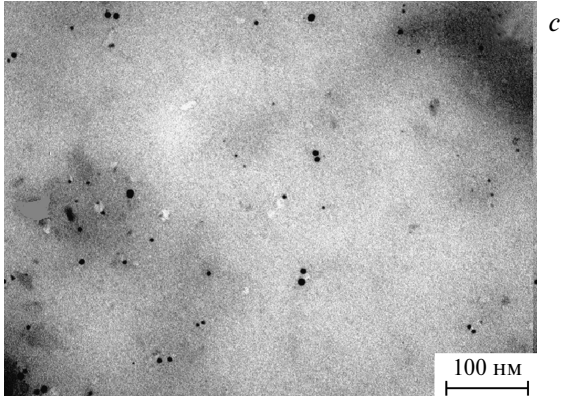
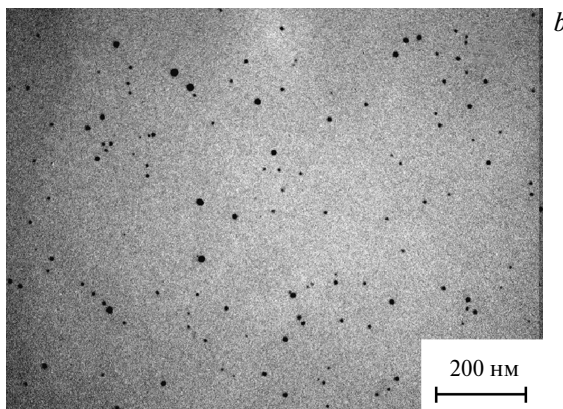
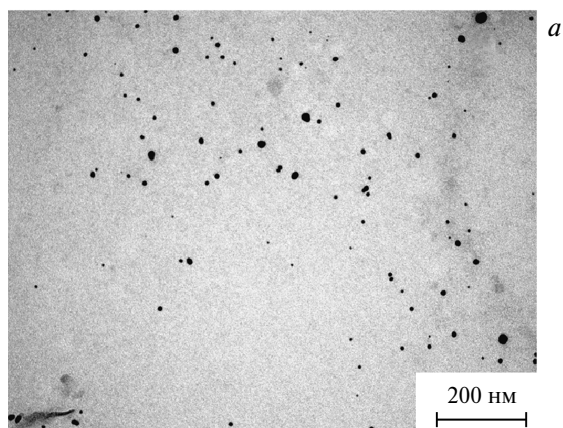


Рис. 4. Микрофотографии (ПЭМ) нанокompозитов ГВ-гр/Ag (14.7% Ag) (a), ГВ-уг/Ag (12.0% Ag) (b), ГВ-сл/Ag (10.5% Ag) (c).

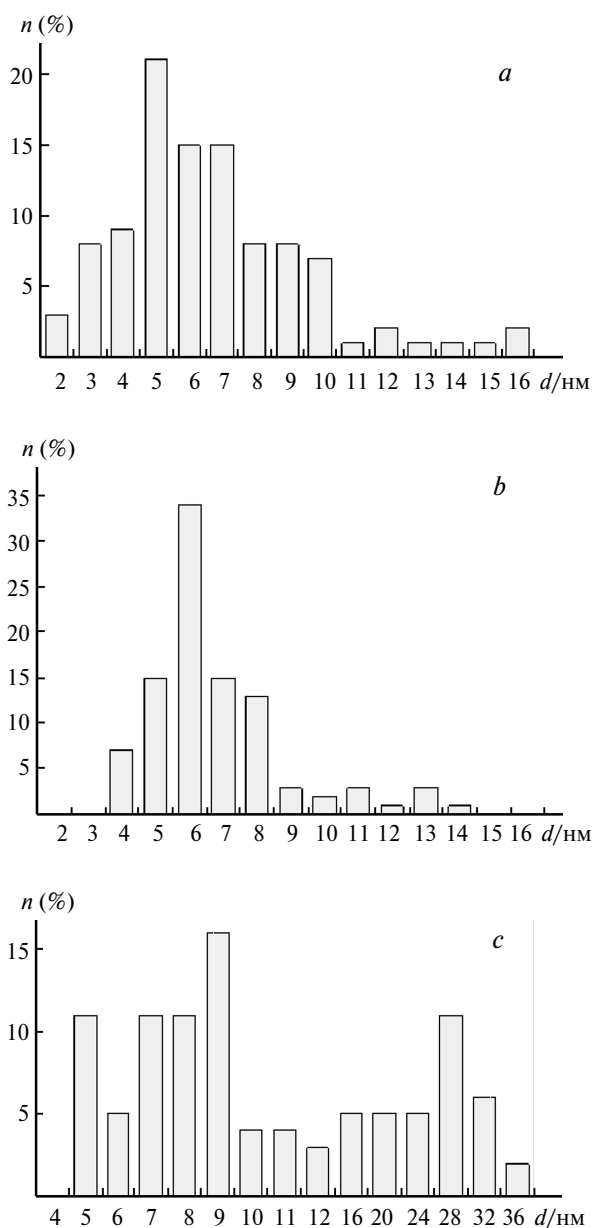


Рис. 5. Распределение наночастиц серебра по размерам в матрицах ГВ-гр/Ag (14.7% Ag) (a), ГВ-уг/Ag (12.0% Ag) (b), ГВ-сл/Ag (10.5% Ag) (c).

со средним размером наночастиц серебра 6.9 и 6.5 нм наблюдали в случае использования ГВ-гр и ГВ-уг (рис. 5), что свидетельствует о высокой восстанавливающей и стабилизирующей способности данных типов гуминовых веществ. В то же время наночастицы серебра в матрице ГВ-сл имели более широкое дисперсное распределение, больший (по сравнению с другими полученными нанокompозитами) средний размер (15.1 нм), что подтверждает ранее отмеченные закономерности при анализе спектров поглощения, обусловленные менее выраженными стабилизирующими свойствами ГВ-сл.

Таким образом, с использованием гуминовых веществ в качестве восстанавливающей и стабилизирующей матрицы получены нанокompозиты с содержанием нуль-валентного серебра в количестве 5.2—

14.7%, стабильные в водном растворе в течение длительного времени (более четырех месяцев). Применение нового типа органического стабилизатора наночастиц в виде гуминовых веществ позволяет решить несколько проблем. Гуминовые вещества обладают разветвленной молекулярной структурой, которая допускает внедрение не только одной, но и нескольких наночастиц, формирующих распределенный ассоциат, по размеру соответствующий исходной глобуле гуминовых веществ. Это позволяет стабилизировать наночастицы в водных растворах, контролировать биологически активные свойства таких нанокompозитов за счет изменения соотношения гуминовых веществ и внедренных наночастиц, а также получать нанокompозиты, синергетически сочетающие в себе антимикробные свойства наночастиц серебра<sup>15</sup> и биологическую активность самих ГВ, в частности антиоксидантную активность<sup>3,12</sup>.

Определение величины антиоксидантной активности (АОА) исследуемых объектов осуществляли измерением ингибиторного влияния потенциального антиоксиданта на смоделированные *in vitro* процессы  $Fe^{+2}$  — аскорбатиндуцированного окисления полиоксиэтиленсорбитанмоноолеата (Твин-80) кислородом воздуха до малонового диальдегида<sup>16</sup>. Сравнительное исследование АОА всех полученных серебросодержащих нанокompозитов, а также исходных ГВ позволило установить, что все образцы *in vitro* оказывают ингибирующее действие на модельные процессы перекисного окисления липидов мембран живой клетки (табл. 2).

Установлено, что наибольшее торможение накопления продуктов перекисного окисления наблюдается в случае использования в качестве антиоксиданта исходных гуминовых веществ и нанокompозитов с небольшим (5.2—10.5%) содержанием серебра, тогда как увеличение количества серебра в составе нанокompозитов до 12.0—14.7% сопровождается снижением величины АОА на 11—38%. Подобное снижение величины АОА в нанокompозитах с наибольшим содержа-

Таблица 2. Антиоксидантная активность (АОА) ГВ-гр, ГВ-уг, ГВ-сл и серебросодержащих нанокompозитов на их основе в сравнении с известными антиоксидантами

Образец	Ag (%)	АОА (%)
ГВ-гр	—	43
ГВ-гр/Ag	6.5	44
ГВ-гр/Ag	9.8	39
ГВ-гр/Ag	14.7	30
ГВ-уг	—	44
ГВ-уг/Ag	5.2	45
ГВ-уг/Ag	10.8	40
ГВ-уг/Ag	12.0	27
ГВ-сл	—	43
ГВ-сл /Ag	10.5	41
ГВ-сл /Ag	14.4	38
Янтарная кислота	—	31
Ионол	—	60

нием серебра вызвано, очевидно, исчерпанием их восстановительной способности. Неодинаковая антиоксидантная способность гуминовых веществ и наноконструктов на их основе, вероятно, обусловлена различием их функционального состава, а также глубокими структурными изменениями, происходящими в результате окислительно-восстановительных превращений гуминовых веществ в процессе синтеза наноконструктов. Сочетание в полученных наноконструктах наночастиц серебра, обуславливающих антимикробные свойства<sup>15</sup>, и антиоксидантной активности гуминовых веществ обеспечат комплексный терапевтический эффект при воздействии на организм. В целом, несмотря на выраженные различия, антиоксидантная активность всех образцов достаточно высока и сопоставима с величиной известных антиоксидантов — янтарной кислоты и ионола.

На основании этой информации можно предположить, что АОА наноконструктов на основе ГВ, как и многих других биоантиоксидантов, обусловлена наличием фенольных групп<sup>17</sup>. Наблюдаемое снижение АОА наноконструктов с максимальным содержанием наносеребра можно объяснить уменьшением концентрации фенольных групп в получаемом наноконструкте за счет их одноэлектронного окисления катионами серебра в процессе синтеза. Данное предположение подтверждается наблюдаемым увеличением соотношения Н/С в полученных наноконструктах, указывающим на снижение концентрации ароматических фрагментов в составе наноконструктов.

Таким образом, нами впервые получены и детально охарактеризованы водорастворимые серебросодержащие наноконструкты с варьируемым количеством металлической компоненты и использованием в качестве восстанавливающей и стабилизирующей матрицы гуминовых веществ лечебных грязей, бурого угля и сланцев монгольских месторождений. Наибольшей восстанавливающей и стабилизирующей способностью среди исследованных биополимерных матриц по отношению к предшественникам наночастиц серебра обладают ГВ лечебных грязей. Комплексом взаимодополняющих методов установлены размеры формирующихся наночастиц серебра, их морфология и узкое дисперсное распределение. Для всех исходных гуминовых веществ и наноконструктов на их основе установлена выраженная антиоксидантная активность, сопоставимая с таковой для известных антиоксидантов — янтарной кислоты и ионола. Полученные наноконструкты обладают расширенным спектром биологически активных свойств, комплексно сочетая в себе антимикробные свойства наночастиц серебра и антиоксидантную активность гуминовых веществ.

### Экспериментальная часть

ИК-спектры регистрировали на приборе «Bruker Vertex 70» в таблетках с КВг. Электронные спектры поглощения водных растворов наноконструктов получали в УФ- и видимой области спектра на спектрофотометре «Perkin Elmer

Lambda 35» в кварцевой кювете (1 см). Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре «Bruker D8 ADVANCE», оснащенном зеркалом Геббеля (CuK $\alpha$ -излучение в режиме Locked Coupled, экспозиция для фазового анализа — 1 с, для расчета параметра ячейки и размера области когерентного рассеивания (ОКР) — 3 с). Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сопоставления экспериментально полученных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными. Параметр ячейки и размер ОКР для каждой пробы усредняли по трем независимым измерениям и рассчитывали с помощью пакета программ DIFFRAC<sup>plus</sup> EVA 13. Содержание металла в наноконструктах определяли методом атомно-абсорбционного анализа на спектрометре «Perkin Elmer Analyst 200». Просвечивающая электронная микроскопия выполнена на трансмиссионном электронном микроскопе «Leo 906 E». Размер частиц определяли статистической обработкой микрофотографий. Сканирующая электронная микроскопия выполнена на электронном сканирующем микроскопе «Hitachi TM 3000» с детектором «SDD XFlash 430-4».

Гуминовые вещества лечебных грязей озера Гурван Нуур (ГВ-гр), бурого угля месторождения Бага Нуур (ГВ-уг) и сланцев месторождения Шинэ Худаг (ГВ-сл), выделяли щелочной экстракцией из природных объектов Монголии по описанной методике<sup>12</sup>.

**Исходные ГВ.** ГВ-гр, найдено (%): С, 41.6; О, 38.1; Н, 3.8; N, 4.9; Si, 6.0; Al, 1.6; S, 1.8; Cl, 0.7; Fe, 0.7; Na, 0.8. ИК-спектр (KBr),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3430 (ОН); 2920 (C=C); 2851 (C—C); 1869, 1844; 1717 (C=O); 1700 (C=O); 1629 (НОН); 1456, 1436, 1418, 1388, 1339 (Ar); 1212 (C—O); 1035 (C—O углеводов).

ГВ-уг, найдено (%): С, 48.7; О, 34.4; Н, 3.9; N, 1.2; Si, 6.1; Al, 3.9; S, 0.7; Cl, 1.1. ИК-спектр (KBr),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3432 (ОН); 2924 (C=C); 2855 (C—C); 1801; 1717 (C=O); 1700 (C=O); 1623 (НОН); 1455, 1436, 1418, 1418, 1388, 1339 (Ar); 1211 (C—O); 1032 (C—O углеводов); 911 ( $\beta$ -гликозидные связи пиранозных циклов).

ГВ-сл, найдено (%): С, 44.1; О, 37.7; Н, 4.5; N, 3.7; Si, 6.2; Al, 2.7; S, 0.4; Cl, 0.7. ИК-спектр (KBr),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3442 (ОН); 2924 (C=C); 2852 (C—C); 1715 (C=O); 1630 (НОН); 1456, 1437, 1418, 1387, 1339 (Ar); 1230 (C—O); 1029 (C—O углеводов).

**Синтез наноконструктов.** К 3%-ному водно-щелочному раствору гуминовых веществ при перемешивании по каплям добавили 10 мл водного раствора, содержащего 0.08—0.2 г  $\text{AgNO}_3$ . Синтез осуществляли в течение 20 мин при 90 °С. Образование наноконструктов фиксировали по появлению в спектрах поглощения максимумов в области 410—430 нм, характерных для плазмонного резонанса наночастиц серебра. Выделение наноконструктов проводили выливанием реакционной среды в 10-кратный избыток этанола. Выход продуктов составил 69—98%. Конверсию исходной соли серебра оценивали по соотношению вносимого в реакционную смесь количества серебра к содержанию серебра в образце наноконструкта и по отсутствию сигналов нитрата серебра на дифрактограмме наноконструкта.

**Наноконструкты.** ГВ-гр/Ag, найдено (%): С, 31.5; О, 38.5; Н, 3.5; Ag, 6.5; N, 3.7; Si, 4.9; Al, 1.1; S, 0.6; Fe, 0.7; Na, 9.0. ГВ-гр/Ag: найдено (%): С, 31.8; О, 36.1; Н, 3.1; Ag, 9.8; N, 2.1; Si, 5.3; Al, 0.9; S, 1.2; Fe, 1.1; Na, 8.6. ГВ-гр/Ag, найдено (%): С, 30.1; О, 35.6; Н, 3.0; Ag, 14.7; N, 2.8; Si, 4.2; Al, 0.9; S, 1.1; Fe, 1.0; Na, 6.7. ИК-спектр (KBr),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3422 (ОН); 2923 (C=C); 2852 (C—C); 1600 (НОН); 1385, 1339 (Ar); 1227 (C—O); 1093, 1037 (C—O углеводов).

ГВ-уг/Ag, найдено (%): С, 42.6; О, 34.1; Н, 3.5; Ag, 5.2; Si, 4.4; Al, 2.6; S, 0.2; Na, 7.4. ГВ-уг/Ag, найдено (%): С, 40.7; О, 31.2; Н, 3.9; Ag, 10.8; N, 0; Si, 3.9; Al, 2.4; Na, 7.1. ГВ-уг/

Ag, найдено (%): C, 38.5; O, 33.6; H, 3.9; Ag, 12.0; Si, 3.6; Al, 2.5; S, 0.1; Na, 5.6. ИК-спектр (KBr),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3434 (OH); 2924 (C=C); 2852 (C—C); 1615 (НОН); 1583 (COO<sup>-</sup>); 1426, 1381, 1097, 1030 (C—O углеводов); 1005, 909 ( $\beta$ -гликозидные связи пиранозных циклов).

ГВ-сл/Ag, найдено (%): C, 31.9; O, 31.2; H, 4.6; Ag, 10.5; N, 1.1; Si, 8.0; Al, 3.3; S, 0.3; Fe, 1.4; Na, 7.7. ГВ-сл/Ag, найдено (%): C, 30.9; O, 31.9; H, 4.5; Ag, 14.4; N, 1.6; Si, 6.6; Al, 3.1; S, 0.2; Na, 6.8. ИК-спектр (KBr),  $\nu/\text{см}^{-1}$ : 3423 (OH); 2924 (C=C); 2853 (C—C); 1584 (COO<sup>-</sup>); 1387, 1028 (C—O углеводов).

**Антиоксидантную активность** оценивали измерением ингибиторного влияния потенциального антиоксиданта на смоделированные *in vitro* процессы Fe<sup>+2</sup>-аскорбатиндуцированного окисления Твина-80 кислородом воздуха до малонового диальдегида согласно методике<sup>16</sup>.

Работа выполнена при финансовой поддержке Иркутского института химии СО РАН (базовый проект № 01201281996).

### Список литературы

1. Д. С. Орлов, *Гуминовые вещества в биосфере*, Химия, Москва, 1997, 238.
1. Г. Долмаа, Ц. Ариунтунгалаг, *Эмчилгээний шавар*, Улан-Батор, 2002, 22 с.
2. Г. Долмаа, М. В. Лесничая, Г. П. Александрова, Б. Г. Сухов, Д. Рэгдэл, В. А. Трофимов, *Докл. АН*, 2013, **453**, 511 [G. Dolmaa, M. V. Lesnichaya, G. P. Aleksandrova, B. G. Sukhov, D. Regdel, V. A. Trofimov, *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)*, 2013, **453**, 268].
3. D. S. Sal'nikov, A. S. Pogorelova, S. V. Makarov, I. Yu. Vashurina, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2009, **82**, 545.
4. V. A. Litvin, R. L. Galagan, B. F. Minaev, *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 2012, **414**, 234.
5. *Polymer Based Nanostructures: Medical Applications*, Ed. P. Broz, RSC Publishing, 2010, p. 372.
6. S. Eckhardt, P. S. Brunetto, J. Gagnon, M. Priebe, B. Giese, K. M. Fromm, *Chem. Rev.*, 2013, **113**, 4708.
7. Ю. А. Крутяков, А. А. Кудринский, А. Ю. Оленин, Г. В. Лисичкин, *Успехи химии*, 2008, **77**, 242 [Yu. A. Krutyakov, A. A. Kudrinskiy, A. Yu. Olenin, G. V. Lisichkin, *Russ. Chem. Rev. (Int. Ed.)*, 2008, **77**, 233].
8. Aruna Jyothi Kora, Jayaraman Arunachalam, *J. Nanomaterials*, 2012, <http://dx.doi.org/10.1155/2012/869765>.
9. V. K. Sharma, R. A. Yngard, Y. Lin, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2009, **145**, 83.
10. G. P. Aleksandrova, G. Dolmaa, U. Enkhbadral, L. Grishenko, Sh. Tserenpil, B. G. Sukhov, D. Regdel, B. A. Trofimov, *Mongolian J. Chemistry*, 2012, **39**, 7.
11. G. Dolmaa, G. P. Aleksandrova, M. V. Lesnichaya, B. Nomintsetseg, G. Ganzaya, B. Bayraa, B. G. Sukhov, D. Regdel, B. A. Trofimov, *Mongolian J. Chemistry*, 2013, **40**, 51.
12. В. В. Родэ, О. Г. Рыжков, *Химия твердого топлива*, 1994, **6**, 43.
13. Л. А. Грищенко, С. А. Медведева, Г. П. Александрова, Л. П. Феоктистова, А. Н. Сапожников, Б. Г. Сухов, Б. А. Трофимов, *Журн. общ. химии*, 2006, **76**, 1159 [L. A. Grishchenko, S. A. Medvedeva, G. P. Aleksandrova, L. P. Feoktistova, A. N. Sapozhnikov, B. G. Sukhov, B. A. Trofimov, *Russ. J. Gen. Chem. (Engl. Transl.)*, 2006, **76**, 1111].
14. Г. П. Александрова, Л. А. Грищенко, Т. В. Фадеева, Б. Г. Сухов, Б. А. Трофимов, *Нанотехника*, 2010, **3**, 34.
15. А. А. Федосеева, О. С. Лебедкова, Л. В. Каниболоцкая, А. Н. Шендрик, *Химия растит. сырья*, 2008, **3**, 123.
16. В. В. Хасанов, Г. Л. Рыжова, Е. В. Мальцева, *Химия растит. сырья*, 2004, **3**, 63.

Поступила в редакцию 9 июня 2016